

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040678

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/584

H05B 3/10

H05B 3/18

H05B 3/48

(21)Application number : 2001-229215

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.2001

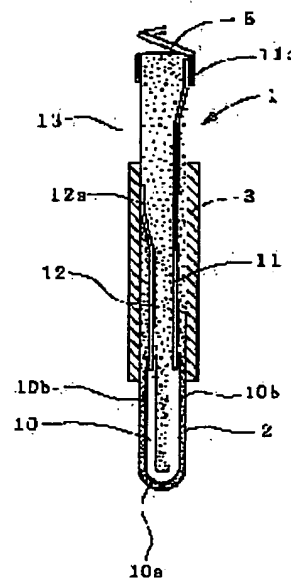
(72)Inventor : TATEMATSU KAZUO
KONISHI MASAHIRO
YAMAGUCHI TAKESHI

(54) CERAMIC HEATER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic heater excellent in mechanical strength and durability, and to provide a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The ceramic heater 1 is a resistance heater 10 buried in a silicon nitride ceramic base body 13 which contains oxygen ingredient derived from a sintering assistant agent, and the mean oxygen concentration in the area from surface to 1 mm depth is 0.4-3.2 wt.%. The ceramic heater 1 is manufactured by hot press firing. A firing jig for the firing process having a SiC/C composite layer of predetermined depth from inside surface of a cavity is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-40678
(P2003-40678A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|-----------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 35/584 | | H 0 5 B 3/10 | C 3 K 0 9 2 |
| H 0 5 B 3/10 | | 3/18 | 4 G 0 0 1 |
| 3/18 | | 3/48 | |
| 3/48 | | C 0 4 B 35/58 | 1 0 2 F |
| | | | 1 0 2 Y |
| 審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-229215(P2001-229215)

(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001.7.30)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 立松 一穂

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 小西 雅弘

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

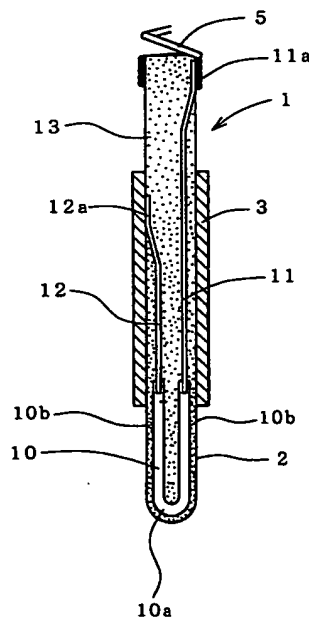
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度、耐久性に優れたセラミックヒータと、その製造方法とを提供する。

【解決手段】 セラミックヒータ1は、窒化珪素質セラミック基体13中に抵抗発熱体10を埋設した構造を有し、窒化珪素質セラミック基体13が、焼結助剤に由来する酸素成分を含み、該窒化珪素質セラミック基体13の表面から1mm内部までの表層部における平均的な酸素成分濃度が0.4~3.2重量%とされている。このようなセラミックヒータ1は、ホットプレス焼成工程を経て製造することができ、該焼成工程を行うための焼成治具について、そのキャビティ内面から所定深さのSiC/C複合層を備えたものを使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化珪素質セラミック基体中に抵抗発熱体を埋設した構造を有するセラミックヒータにおいて、前記窒化珪素質セラミック基体は、該窒化珪素質セラミック基体の表面から 1 mm 内部までの表層部における平均的な酸素成分濃度が 0.4～3.2 重量%とされていることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項 2】 窒化珪素質セラミック基体中に抵抗発熱体を埋設した構造を有するセラミックヒータの製造方法において、

前記窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体を、焼成治具を用いてホットプレス焼成する工程を含み、前記焼成治具は、前記成形体又は仮焼体をセットするための湾曲形状のキャビティが複数連設された態様をなし、該焼成治具のキャビティ内面から少なくとも 0.5 mm 内部までの表層部が SiC を含有して構成されていることを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項 3】 前記キャビティが複数連設した C を主体とするカーボン治具の当該キャビティに、Si 化合物又は Si を主体として構成される成形体又は仮焼体を各々セットし 1300℃以上の温度にてホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも 0.5 mm 内部までの表層部が SiC 化してなる治具を前記焼成治具として用いる請求項 2 記載のセラミックヒータの製造方法。

【請求項 4】 前記キャビティが複数連設した C を主体とするカーボン治具の少なくともキャビティ内面に、Si 化合物又は Si を主体とする組成物を塗布又はコーティングし 1500℃以上の温度に加熱することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも 0.5 mm 内部までの表層部が SiC 化してなる治具を前記焼成治具として用いる請求項 2 記載のセラミックヒータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グローブラグ等を使用されるセラミックヒータとその製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、セラミックグローブラグ等を使用されるセラミックヒータとして、絶縁性のセラミック基体に対し、セラミック導電材料等で構成された抵抗発熱体を埋設した構造を有するものが知られている。セラミック基体としては、窒化珪素質セラミックが耐熱衝撃性や高温強度に優れていることから広く用いられている。

【0003】 ところで、上記のようなセラミック基体で構成されるセラミックヒータは、該セラミック基体の仮成形体を焼成して機械的強度を向上させる場合が多いが、上記窒化珪素質セラミックとセラミック導電材料との熱膨張係数・焼結性が異なるため、常圧焼成では各材

料の境界部にクラックが発生する等の問題が生じる場合がある。そこで、所定の圧力下にてホットプレス焼成を行う場合が多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記ホットプレス焼成では、上記仮成形体に接して圧力を加える治具としてカーボン治具を用い、仮成形体とカーボンの間に BN 等の離型剤を介在させて行うが、焼成中に窒化珪素質セラミックの Si とカーボン治具の C とが反応して SiC 化するため下記のような問題が生じている。例えば、C による還元雰囲気中で焼成を行うために、窒化珪素の焼結助剤に用いる酸化物が焼成中に当該窒化珪素セラミックの表面側に移動しやすくなり、組成不均一を生じる場合があり、結果として部分的な強度低下を引き起こす場合がある。また、焼結助剤に希土類酸化物を用いた場合、焼成によりセラミック基体にメリライト結晶相が生成しやすくなり、該メリライト結晶相が 1000℃前後での低温酸化を引き起こすことに起因して、セラミック基体（セラミックヒータ）が割れに至る場合がある。

【0005】 さらには、窒化珪素質セラミックの Si とカーボン治具の C とが反応して SiC 化することにより以下のような問題も生じる。例えば、窒化珪素表面の焼け不良による強度が低下する場合がある。また、窒化珪素とカーボンが焼成中に反応することにより窒化珪素質セラミックと治具とが密着し、熱膨張係数が異なる材料同士が密着した状態で焼成後に冷却されてカーボン治具が割れる場合がある。さらに、カーボン治具が酸化消耗しやすく治具の寿命が短くなる場合がある。

【0006】 本発明の課題は、機械的強度、耐久性に優れたセラミックヒータと、その製造方法とを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】 上記の課題を解決するために、本発明のセラミックヒータは、窒化珪素質セラミック基体中に抵抗発熱体を埋設した構造を有するセラミックヒータであって、前記窒化珪素質セラミック基体は、該窒化珪素質セラミック基体の表面から 0.1 mm 内部までの表層部における平均的な酸素成分濃度が 0.4～3.2 重量%とされていることを特徴とする。

【0008】 上記の構成によれば、セラミック基体の表層部における酸素成分濃度を 0.4～3.2 重量%としたために、表層部における組成不均一による部分的な強度低下が生じ難くなった。該酸素成分濃度が 0.4 重量%未満の場合、該表層部における窒化珪素質層の緻密性が低下する場合があり、十分な強度が得られない場合がある。また、該酸素成分濃度が 3.2 重量%を超える場合も、十分な強度が得られない場合がある。なお、酸素成分濃度は好ましくは 0.6～2.0 重量%とするのがよい。

【0009】また、セラミック基体が希土類成分を含む場合、メリライト結晶相が可及的に存在しない、若しくは存在していても1重量%以下の含有率とすると、該メリライト結晶相に基づく低温酸化等が生じ難くなり、結果的にセラミックヒータの機械的強度向上につながり得る。なお、メリライト結晶は希土類元素をRとして、一般式： $R_2Si_3N_4O_8$ で表される化合物の結晶のことを言う。

【0010】このようなセラミックヒータは、以下のような方法により製造することができる。すなわち、本発明のセラミックヒータの製造方法は、窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体を、焼成治具を用いてホットプレス焼成する工程を含み、前記焼成治具は、前記成形体又は仮焼体をセットするための湾曲形状のキャビティが複数連設された態様をなし、該焼成治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiCを含有して構成されていることを特徴とする。なお、この場合、キャビティ内面から0.5mmとは、キャビティ内面に沿った湾曲形状での領域によって考えるもので、治具の厚み方向での0.5mmをいうものではない。

【0011】すなわち、焼成治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部をSiCを含有して構成したために、当該焼成治具を用いてのホットプレス焼成時に、窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体のSiと、焼成治具の成分との間で反応（具体的にはC成分との反応）が生じ難くなり、窒化珪素表面の焼け不良による強度低下を防止ないし抑制することが可能となり得る。また、窒化珪素質セラミック基体と焼成治具が反応し難いために両者が密着し難く、結果的に両者の熱膨張係数の違いに基づく焼成から冷却過程における治具の割れ等を防ぐことが可能となり得る。また、焼成治具が酸化され難くなるため、該焼成治具の寿命が向上する。さらに、本発明においては、1回のホットプレス焼成する工程にてセラミックヒータを複数製造するために、焼成治具は、窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体を配置して当該基体に圧力を伝えることになる湾曲形状のキャビティを一面に複数連設した態様をなし、各キャビティにより焼成治具の一面は凹凸形状（波型形状）を構成している。この場合、治具のキャビティ形状が湾曲であるために、ホットプレス焼成時に窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体と焼成治具との間で接触面積が大きくなり、基体となるべき成形体又は仮焼体に均一な圧力を加えることができるとともに、キャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiCを主体に含有しているために、成形体又は仮焼体のSiと治具の成分との間での反応を抑える効果が一層顕著に現れるものとなる。

【0012】また、上記窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体は焼結助剤を含むものとすることができ

る。この場合、本発明においては上述の通りホットプレス焼成を行う場合の焼成治具の表層部がSiCを含有して構成されているため、焼成中におけるCによる還元性が、例えばCを主体として構成されたカーボン治具を用いる場合と比較して低下する。したがって、例えば酸化物（希土類酸化物）等の焼結助剤が焼成中にセラミック基体の表層部に移動して焼結助剤成分が不均一化する等の不具合を防止ないし抑制することが可能となり、したがってセラミック基体中の組成不均一等も生じ難くなり、結果的に機械的強度の低下を防止ないし抑制することが可能となり得る。

【0013】このように、本発明のセラミックヒータの製造方法において、上記のような焼成治具を用いることにより、連続したキャビティにより生産性が向上するとともに、焼成治具の耐久性が向上し、さらにセラミックヒータを製造する上で、焼成治具とセラミック基体の成形体又は仮焼体との間の接触面積が大きくなるにも拘らず両者間の反応が生じ難くなり、当該セラミックヒータの機械的強度低下等の問題が生じ難くなり得る。

【0014】上記のような焼成治具は、以下のような方法により得ることができる。すなわち、湾曲形状のキャビティが複数連設したCを主体とするカーボン治具の当該キャビティに、Si化合物又はSiを主体として構成される成形体又は仮焼体を各々セットし1300℃以上の温度（上限は2300℃程度）にてホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiC化してなる治具を前記焼成治具として得ることができる。また、湾曲形状のキャビティが複数連設したCを主体とするカーボン治具の少なくともキャビティ内面にSi化合物又はSiを主体とする組成物を塗布又はコーティングし1500℃以上の温度（上限は2300℃程度）に加熱することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiC化してなる治具を前記焼成治具として得ることも可能である。

【0015】また、上記SiCを含有する表層部は、好ましくはSiCを主体として構成されるものとするのがよい。ここで、SiCを主体として構成されるとは、該表層部を構成する成分のうちSiC成分が最も含有量の多い成分であることを意味し、例えばSiCとCとの比が6:4のSiC/C複合層とすることもできる。また、SiC単体で構成されたSiC系治具を用いることも可能であるが、価格等を考慮するとSiC/C複合層を備えた治具とすることが望ましい。なお、本発明において焼成治具の表層部は、当該焼成治具の表面から少なくとも0.5mm内部までがSiCを含む層であればよく、該0.5mmよりも内部においてSiCを含む層が形成されていてもよいことは言うまでもない。逆にSiCを含む層がキャビティ内面から0.5mm未満の場合

は、上記本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

【0016】次に、本発明のセラミックヒータにおける窒化珪素質セラミック基体の組織は、例えば、窒化珪素を主成分とする Si_3N_4 相粒子が、焼結助剤成分に由来した粒界相（結合相）により結合された形態のものである。焼結助剤成分は、主に結合相を構成するが、一部が主相（ Si_3N_4 相）中に取り込まれることもあり得る。なお、結合相中には、焼結助剤として意図的に添加した成分のほか、不可避不純物、例えば窒化珪素原料粉末に含有されている酸化珪素などが含有されることがある。

【0017】上記焼結助剤成分は、例えば希土類成分のほか、本発明の効果が損なわれない範囲にて、 Si や Al など、周期律表の4A、5A、3B及び4Bの各族の元素成分を使用できる。これらは、原料段階にて主に酸化物の形で添加することができる。希土類成分としては、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu を用いることができる。これらのうちでも Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb は、粒界相の結晶化を促進し、高温強度を向上させる効果があるので好適に使用できる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に示す実施例を参照しつつ説明する。図1は、本発明の製造方法によって製造されるセラミックヒータを使用したグローブラグを、その内部構造とともに示すものである。すなわち、グローブラグ50は、その一端側に設けられたセラミックヒータ1と、そのセラミックヒータ1の先端部2が突出するようにその外周面を覆う金属製の外筒3、さらにその外筒3を外側から覆う筒状の金属ハウジング4等を備えており、セラミックヒータ1と外筒3との間及び外筒3と金属ハウジング4との間は、それぞれろう付けにより接合されている。

【0019】セラミックヒータ1の後端部には、金属線により両端が弦巻ばね状に形成された結合部材5の一端が外側から嵌合するとともに、その他端側は、金属ハウジング4内に挿通された金属軸6の対応する端部に嵌合されている。金属軸6の他方の端部側は金属ハウジング4の外側へ延びるとともに、その外周面に形成されたねじ部6aにナット7が螺合し、これを金属ハウジング4に向けて締めつけることにより、金属軸6が金属ハウジング4に対して固定されている。また、ナット7と金属ハウジング4との間には絶縁ブッシュ8が嵌め込まれている。そして、金属ハウジング4の外周面には、図示しないエンジンブロックにグローブラグ50を固定するためのねじ部5aが形成されている。

【0020】セラミックヒータ1は、図2に示すように、U字状のセラミック抵抗発熱体（以下、単に発熱体という）10を備え、その各両端部に線状又はロッド状

の電極部11及び12の先端部が埋設されるとともに、発熱体10と電極部11及び12の全体が、円形断面を有する棒状の窒化珪素質セラミック基体13中に埋設されている。発熱体10は、方向変換部10aがセラミック基体13の先端側に位置するように配置され、この方向変換部10aの両端部に直線部10b、10bが各々連結している。

【0021】セラミック基体13は、例えば Si_3N_4 粉末に、 Er_2O_3 や Yb_2O_3 、 SiO_2 等の焼結助剤粉末を3～15重量%の範囲で添加・混合して焼結したものであり、その表面から0.1mm内部までの表層部は、平均的な酸素成分濃度が0.4～3.2重量%とされている。なお、セラミック基体13の表面から1.0mm内部までの表層部の酸素成分濃度については、基体13の表面から1.0mm内部までの表層部を削り出し、それらを粉砕した上で非分散赤外線吸収法を利用して特定した。また、発熱体10は、例えば導電性セラミック粉末としてのWCあるいは MoSi_2 粉末と Si_3N_4 粉末との混合粉末に対し、セラミック基体13に使用されたものと同様の焼結助剤成分を、0.8～10.5重量%の範囲で添加・混合して焼結したものであり、その焼結体組織は、 Si_3N_4 系基質（マトリックスセラミック相）中にWCあるいは MoSi_2 系粒子が分散したものとなっている。一方、電極部11及び12は、 W 、 W-Re 、 Mo 、 Pt 、 Nb 、 Ta 、ニクロム等の金属線で構成される。

【0022】図2において、セラミック基体13の表面には、その電極部12の露出部12aを含む領域に、ニッケル等の金属薄層（図示せず）が所定の方法（例えばメッキや気相製膜法など）により形成され、該金属薄層を介してセラミック基体13と外筒3とがろう付けにより接合されるとともに、電極部12がこれら接合部を介して外筒3と導通している。また、電極部11の露出部11aを含む領域にも同様に金属薄層が形成されており、ここに結合部材5がろう付けされている。このように構成することで、図示しない電源から、金属軸6（図1）、結合部材5及び電極部11を介して発熱体10に対して通電され、さらに電極部12、外筒3、金属ハウジング4（図1）、及び図示しないエンジンブロックを介して接地される。

【0023】以下、セラミックヒータ1の製造方法について説明する。まず、図3(a)に示すように、発熱体10に対応したU字形状のキャビティ32を有した金型31に対し電極材30を、その一方の端部が該キャビティ32内に入り込むように配置する。そしてその状態で、例えば Si_3N_4 を主成分とする粉末85重量%及び焼結助剤粉末15重量%（例えば10重量%の Yb_2O_3 と5重量%の SiO_2 とからなる）とからなる絶縁成分用原料45重量%と、WC粉末（あるいは MoSi_2 粉末）55重量%とを24時間湿式混合した後、乾燥

して得た混合粉末を、バインダ（有機結合剤）とともにコンパウンド33として射出する。これにより、同図

(b)に示すように、電極材30とU字状の発熱体成形体34とが一体化された一体成形体35を作成する。なお、発熱体成形体34はほぼ円形の軸断面を有するように形成されるとともに、方向変換部34aと直線部34b、34bが形成される（図4(a)参照）。

【0024】一方これとは別に、セラミック基体13を形成するための原料粉末を予め金型プレス成形することにより、図4(a)に示すような、上下別体に形成された分割予備成形体36、37を用意しておく。具体的には、例えば窒化珪素粉末83重量%に焼結助剤として Yb_2O_3 粉末10重量%及び SiO_2 粉末5重量%、さらに $MoSi_2$ 粉末2重量%を配合して原料粉末とし、これをバインダとともに20時間湿式混合したものをスプレードライにより造粒し、この造粒粉末を圧粉した2個の分割予備成形体36、37を用意した。

【0025】これら分割予備成形体36、37は、上記一体成形体35に対応した形状の凹部38がその合わせ面39aに形成されている。次いで、この凹部38に一体成形体35を收容し、分割予備成形体36、37を該型合わせ面39aにおいて型合わせする（図4(b)参照）。そして、図5(a)に示すように、その状態でこれら分割予備成形体36、37及び一体成形体35を、金型61のキャビティ61a内に收容し、パンチ62、63を用いてプレス・圧縮することにより、図6(a)に示すように、これらが一体化された複合成形体39が形成される。ここで、そのプレス方向は、分割予備成形体36、37の合わせ面39aに対しほぼ直角に設定される。

【0026】こうして得られた複合成形体39は、まず原料粉末中のバインダ成分等を除去するために所定の温度（例えば約600℃）で仮焼され、図6(b)に示す仮焼体39'とされる（なお、仮焼体は、広義の意味において複合成形体であるとみなす）。続いて図5(b)に示すように、この仮焼体39'がホットプレス用成形型（焼成治具）65、65のキャビティ65a、65aにセットされる。このホットプレス用成形型（焼成治具）65、65において、キャビティ65a、65aの内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部が、SiCを主体とするSiC及びCの複合層として構成されている（すなわち、表層部がSiC化されている）。さらに、ホットプレス用成形型（焼成治具）65のキャビティ65aは、湾曲形状をなすとともに、治具65の一面に複数連設された態様をなし、一回のホットプレス工程にて複数の焼成体を製造し得ることが可能である。

【0027】ここで、キャビティ65aの内面には離型剤が塗布される。例えば、図8(a)に示すように、溶媒（例えばエタノール）中に離型剤粉末70（例えば窒化硼素（BN）の微粉末）とアルミナ粉末71とを、分

散剤とともに配合して塗布用懸濁液SLを作る。そして、これを図8(b)に示すように、刷毛80等により手動塗布したり、あるいは図8(c)に示すようにスプレーノズル81により噴霧塗布したりすることができ。塗布後、溶媒を蒸発・乾燥させることにより、離型剤粉末70とアルミナ粉末71との複合塗布層72が形成される。なお、このような複合塗布層72は、仮焼体39'の外面に塗布することも可能である。

【0028】上記のように複合塗布層72を形成した成形体65にセットされた仮焼体39'は、図5(b)に示すように、焼成炉64（以下、単に炉64という）内で両成形体65、65の間で加圧されながら所定の焼成保持温度（1700℃以上：例えば約1800℃前後）で焼成されることにより、図6(c)に示すような焼成体70となる。このとき、図4(b)に示す発熱体成形体34が発熱体10を、分割予備成形体36、37がセラミック基体13をそれぞれ形成することとなる。また、各電極材30はそれぞれ電極部11及び12となる。なお、焼成は、不純物酸素分圧を0.01~100Paとした常圧の窒素を導入して焼成温度（例えば1800℃）まで昇温し、該雰囲気中にて焼成保持する条件を例示できる。

【0029】上記焼成により、仮焼体39'は、図6(b)に示すように、分割予備成形体36及び37の合わせ面39aに沿う方向に圧縮されながら焼成体70となる。そして、図6(c)に示すように、発熱体成形体34の直線部34b（図4参照）は、その円状断面が上記圧縮方向につぶれるように変形することにより、楕円状断面を有した発熱体10の直線部10bとなる。得られた焼成体70は、図6(d)に示すように、外周面に研磨等の加工を施すことにより、セラミック基体13の断面が円形とされて最終的なセラミックヒータ1となる。

【0030】なお、図7に示すように、セラミック基体粉末の成形体に対し、導電性セラミック粉末のペーストを用いて発熱体形状をパターン印刷し、これを焼成することによりその印刷パターンを焼結して、抵抗発熱体10とするようにしてもよい。また、抵抗発熱体は、WやW-Re等の高融点金属にて構成してもよい。

【0031】本実施例にて用いるホットプレス用成形型（焼成治具）65、65の製造方法について説明する。ホットプレス用成形型（焼成治具）65、65の製法としては、例えば2種類のものを採用することができる。一つは、湾曲形状のキャビティが複数連設した例えば炭素（グラファイト）を主体とするカーボン治具の当該キャビティに、Si化合物（窒化珪素等）又はSiを主体として構成される化合物の成形体又は仮焼体を、1300℃以上にて非酸化雰囲気（例えばN₂雰囲気や真空雰囲気）下でホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部

までの表層部がSiC化してなる治具をホットプレス用成形型(焼成治具)65、65として得ることができる。もう一つは、同様に湾曲形状のキャビティが複数連設した炭素(グラファイト)を主体とするカーボン治具の表面(キャビティ内面含む)に、Si化合物(窒化珪素等)又はSiを主体とする組成物(SC)を、図8

(b)又は図8(c)に示した塗布用懸濁液SLと同様に塗布又はコーティングし、1500℃以上の温度にて非酸化雰囲気(例えばN₂雰囲気や真空雰囲気)下で加熱することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiC化してなる治具をホットプレス用成形型(焼成治具)65、65として得ることも可能である。いずれの方法においても、キャビティ65aの表面から0.5mmまでの表層部においてSiCを含む層が表面に沿ってムラなく形成され、これにより仮焼体39'と焼成治具が反応する等の不具合を防止ないし抑制することが可能となり得る。

【0032】なお、ホットプレス用成形型(焼成治具)65、65について、その厚さ方向における断面により切断して表面を研磨し、EPMAにより各元素の分布状態を調べ、観察された各元素の特性X線の強度マッピングを行い、線分析を利用して成分濃度の分布を調べること、上記キャビティ65aの内面からの上記SiCを含む層の存在及び領域範囲(厚さ)を特定することができる。

【0033】

【実験例】まず、発熱体用原料粉末は以下のように調整した。すなわち、平均粒径1.0μmの窒化珪素原料粉末85重量%と、焼結助剤粉末としてYb₂O₃粉末を10重量%及びSiO₂粉末を5重量%とを配合して絶縁成分用原料とした。この絶縁成分用原料45重量%と、WC粉末55重量%とをボールミルにて24時間湿式混合したのち乾燥し、混合粉末を得た。その後、この混合粉末に所定量のバインダを添加して混練機に投入し、4時間混練した。次いで、得られた混練物を裁断してペレット状とし、これを金型31(図3参照)を備えた射出成形機に投入してWのリード線が両端に嵌合されたU字状の導電体となる成形品(一体成形体)35を得た(図3参照)。

【0034】一方、セラミック基体用原料粉末は以下のように調整した。すなわち、平均粒径0.6μmの窒化珪素原料粉末83重量%と、焼結助剤としてのYb₂O₃粉末10重量%及びSiO₂粉末5重量%と、MoSi₂粉末2重量%とを配合し、バインダとともに20時間湿式混合したものをスプレッドライにより造粒した後、この造粒粉末を圧粉して図4に示す2個の分割予備成形体36、37を用意した。その後、上記成形品35を2個の分割予備成形体36、37の間の所定位置にセットし、一体プレス成形して図5(a)及び図6(a)

に示す複合成形体39を得た。

【0035】次いで、この複合成形体39をN₂雰囲気中600℃で脱脂(仮焼)してバインダを除去し、脱脂体(仮焼体)39'を得た(図6参照)。次にこの仮焼体39'にBN等の離型剤を塗布し、これを図5(b)に示したホットプレス用成形型(焼成治具)65、65を用いて炉64内にてホットプレス焼成した。焼成条件は、窒素雰囲気下、1800℃、20kg/cm²で60分間である。この焼成後、焼成品を研磨することにより図2に示すセラミックヒータ1を作成し、これを組付けて図1に示すグローブラグ50を作成した。

【0036】得られたセラミックヒータ1に関してJISR 1601の抗折試験により抗折強度(3点曲げ強度)(MPa)を測定し、さらに該ヒータ1の表面に対してX線回折を行うことによりメリライト結晶相の有無を調べた。また、セラミックヒータ1を組み付けたグローブラグに直流電源より1000℃の温度に急速加熱を1分間行った後、1分間通電を停止して空気を吹き付けて強制冷却するのを1サイクルとする通電耐久試験を行い、当該セラミックヒータにおける割れの有無観察を10000サイクルまで行った。

【0037】一方、焼成時におけるホットプレス用成形型(焼成治具)65、65の割れの発生率(割れ率)を、(割れ枚数)/(1ホットプレス焼成工程での投入枚数)×(焼成回数)×100(%)により算出した。なお、焼成回数は100回とした。また、割れていないホットプレス用成形型(焼成治具)65、65の繰り返し使用の限界焼成回数をカウントした。

【0038】なお、上記ホットプレス焼成を行うためのホットプレス用成形型(焼成治具)65、65は、そのキャビティ65a、65aの内面からの表層部を、表1に示すような種々の方法にて種々の態様でSiC化したものを用いた。例えば実施例1及び2は、グラファイトで構成されるカーボン治具を用いて窒化珪素組成物(SiC化用組成物)を1400、1600℃でそれぞれ仮ホットプレス焼成し、該カーボン治具の表層部をSiC化した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。また、実施例3～6は、グラファイトで構成されるカーボン治具のキャビティが形成された表面にSiC粉末又はSi粉末の泥しょうを塗布した後、所定の温度に升温し、該カーボン治具の表層部をSiC化した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。実施例7、8は、グラファイトで構成されるカーボン治具のキャビティが形成された表面をSi₃N₄粉末で覆い、所定の温度に升温し、該カーボン治具の表層部をSiC化した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。実施例9は、SiCで構成されるSiC焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。

【0039】一方、比較例1はグラファイトで構成されるカーボン治具を用いて焼成治具を用いてセラミックヒ

ータを作成したもの、比較例2はカーボン治具を用いて窒化珪素組成物（SiC化用組成物）を1200℃で仮ホットプレス焼成した後の焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したものである。また、比較例3は、カーボン治具のキャビティが形成された表面にSiC粉末の泥しょうを塗布した後、1400℃に昇温する処理を施した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したものの、比較例4は、カーボン治具のキャビティが形成され

た表面をSi₃N₄粉末で覆い、1400℃に昇温する処理を施した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したものである。なお、これらカーボン治具に対する各処理を施した後の焼成治具について、形成されるSiC/C複合層のキャビティ内面からの深さについて前述したEPMA観察より求めた。以上の結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

| 実施例 | SiC化処理方法 | SiC/C 複合層の 深さ(mm) | セラミックヒータ性能 | | | 治具割れ・消耗 | |
|-----|---|-------------------------|---------------|---------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| | | | 抗折強度 (MPa) | メラライト 結晶相の 有無 | 通電耐久試験結果 1000℃1分 ON-OFF | 焼成での 治具 割れ率(%) | 割れていない 治具の繰り返し 使用限界回数 |
| 1 | 窒化珪素を1300℃で ホットプレス焼成 | 2.1 | 1310 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 1.0% | 25回 |
| 2 | 窒化珪素を1600℃で ホットプレス焼成 | 5.3 | 1330 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 0.5% | 28回 |
| 3 | SiC粉末泥しょうを 塗付し、1500℃昇温 | 1.2 | 1280 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 2.0% | 35回 |
| 4 | SiC粉末泥しょうを 塗付し、1800℃昇温 | 6.7 | 1300 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 0.5% | 42回 |
| 5 | Si粉末泥しょうを 塗付し、1500℃昇温 | 0.7 | 1320 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 2.0% | 34回 |
| 6 | Si粉末泥しょうを 塗付し、1800℃昇温 | 3.5 | 1270 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 1.0% | 38回 |
| 7 | Si ₃ N ₄ 粉末でカーボン を覆い、1600℃昇温 | 0.8 | 1300 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 2.0% | 28回 |
| 8 | Si ₃ N ₄ 粉末でカーボン を覆い、1800℃昇温 | 4.2 | 1350 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 0.5% | 33回 |
| 9 | SiC製焼結体の治具 | 全てSiC | 1320 | 無し | 10000サイクル 問題なし | 2.0% | 39回 |
| 比較1 | SiC化なし（カーボン のみの治具） | 0 | 860 | 有り | 800サイクルで 割れ | 12.0% | 8回 |
| 比較2 | 窒化珪素を1200℃で ホットプレス焼成 | 0.3 | 1140 | 有り | 3500サイクルで 割れ | 5.0% | 8回 |
| 比較3 | SiC粉末泥しょうを 塗付し、1400℃昇温 | 0.2 | 1080 | 有り | 2000サイクルで 割れ | 8.0% | 13回 |
| 比較4 | Si ₃ N ₄ 粉末でカーボン を覆い、1400℃昇温 | 0.1 | 900 | 有り | 1500サイクルで 割れ | 8.0% | 10回 |

【0041】このように、実施例1～8のような条件にてカーボン治具をSiC化処理することで得られる焼成治具は、表1に示すようにキャビティ内面から0.7～6.7mm程度の深さのSiC/C複合層が形成されており、これら実施例1～8と実施例9の焼成治具は、比較例1～4と比較してSiCが表層部において多くSiC/C複合層が形成されていることが分かる（具体的には実施例の場合、複合層の深さが0.5mm以上）。実施例1～9のセラミックヒータについては、そのセラミックヒータ性能として抗折強度、通電耐久性が比較例1～4と比較して優れた性能を具備していることが分かる。また、セラミック基体の表面におけるメラライト結晶相の存在も確認されなかった。さらに、焼成治具は、割れ率が0.5～2.0%と低く、治具の繰り返し使用限界数も25～42回であって、比較例1～4と比較して高い耐久性を具備していることが分かる。

【0042】なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体となる成分」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミックヒータを採用したグローブラグの一例を示す正面部分断面図。

【図2】そのセラミックヒータの正面断面図。

【図3】セラミックヒータの製造工程説明図。

【図4】図3に続く工程説明図。

【図5】図4に続く工程説明図。

【図6】複合成形体及び焼成体の断面形状変化を示す模式図。

【図7】本発明のセラミックヒータの別実施例を示す断面図。

【図8】本発明のセラミックヒータ製造方法の一実施例における、その特徴部分を、変形例とともに示す工程説明図。

【符号の説明】

1 セラミックヒータ

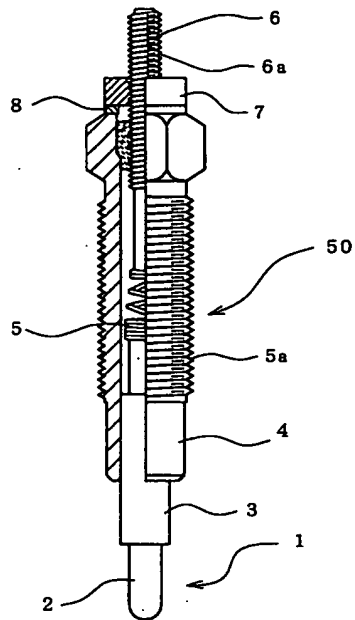
10 セラミック抵抗発熱体

13 窒化珪素質セラミック基体

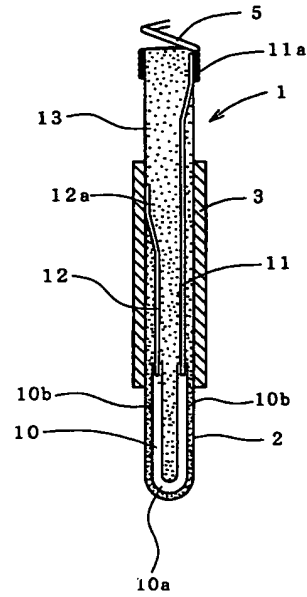
65 ホットプレス用成形型（焼成治具）

65a キャビティ

【図1】

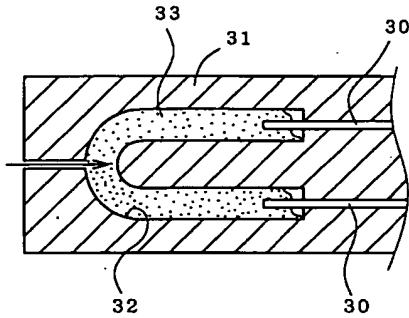


【図2】

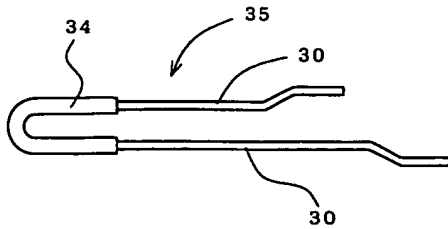


【図3】

(a)

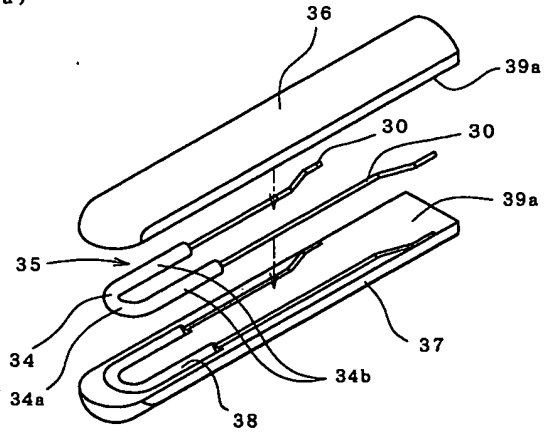


(b)

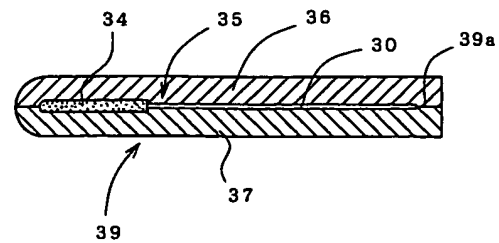


【図4】

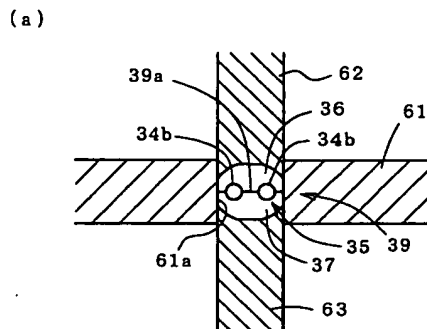
(a)



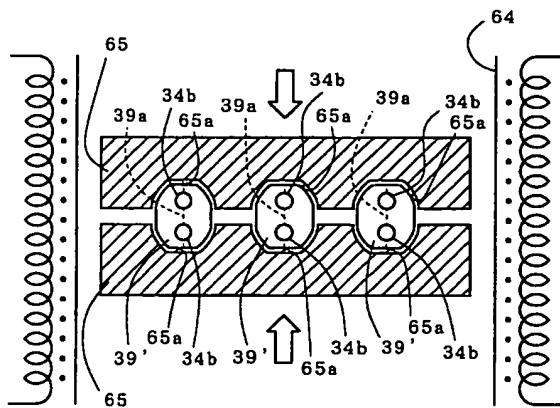
(b)



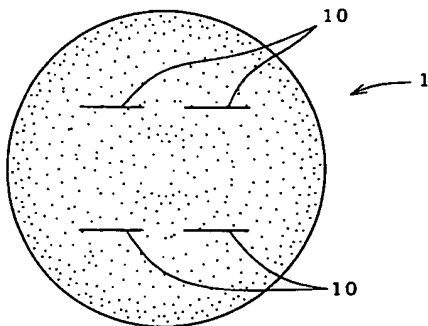
【図5】



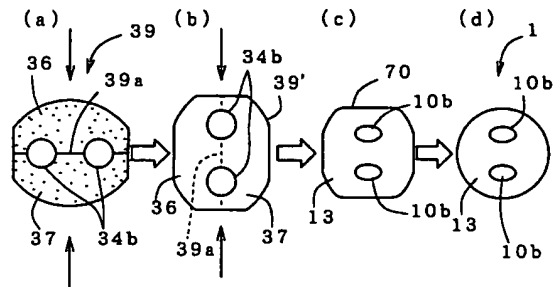
(b)



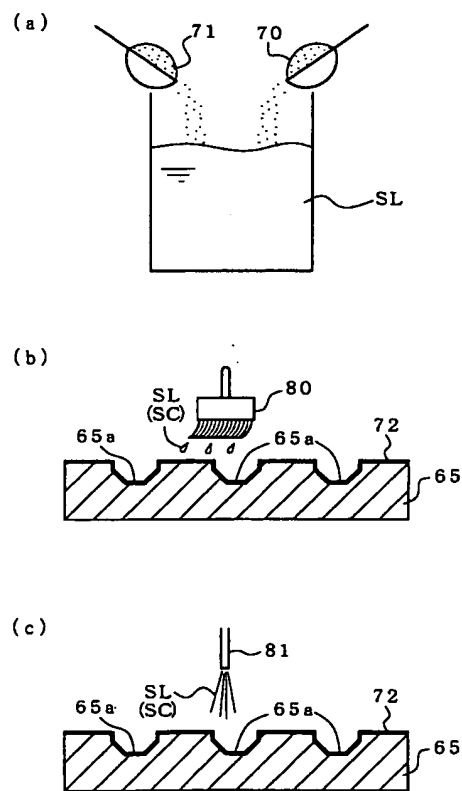
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 猛

愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

Fターム(参考) 3K092 PP16 QA01 QB02 QB62 QB74

RA02 RB08 RB22 VV31 VV40

4G001 BA04 BA08 BA24 BA32 BA49

BA60 BB04 BB08 BB22 BB24

BB32 BB49 BB73 BC13 BC23

BC42 BC47 BC48 BC52 BC54

BD13 BD21 BE15 BE31